BEITRÄGE ZUR KENNTNIS
DES
FORMYLPHENYLESSIGESTERS.

INAUGURAL-DISSERTATION
VERFASST UND DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
VORGELEGT
Am 15. APRIL 1901
VON

FRIEDRICH KOLTSCHARSCH
AUS WIENER NEUSTADT.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

WÜRZBURG.
C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.
1901.

Meiner lieben Mutter

und

dem Andenken

meines

unvergesslichen verstorbenen Vaters

in Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *W. Wislicenus* im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus

für die mir bei Ausführung der vorliegenden Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen aufrichtig zu danken.

Einleitung.

Nach der von *W. Wislicenus* [1]) entdeckten Methode zur Synthese von β-Aldehydsäureestern ist der Formylphenylessigester

$$\begin{array}{l} CHO.CH.COOC_2H_5 \\ \quad | \\ \quad C_6H_5 \end{array}$$

eine leicht zugängliche Substanz geworden. Ein besonderes Interesse bietet dieser Körper dar durch die eigenartigen Isomerieverhältnisse, welche in zwei Abhandlungen von *W. Wislicenus* [2]) und in der Dissertation von *K. Börner* [3]) beschrieben worden sind.

So erschien es aus zweifachem Grunde verlockend, diesen Körper als Ausgangsmaterial für weitere Versuche zu benützen und dadurch die Kenntnis seines Verhaltens zu erweitern. Meine Arbeit zerfällt in folgende Abschnitte:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2930 (1887).
[2]) Ann. d. Chemie 291, 147; 312, 134.
[3]) Würzburg 1899.

I. Zur Darstellung des Formylphenylessigesters

in etwas grösserem Maassstabe wurde ein etwas einfacheres Verfahren benutzt, welches ohne Beeinträchtigung der Ausbeute eine beträchtliche Zeitersparniss gewährt.

II. Untersuchung des bei der Vacuumdestillation bleibenden Rückstandes

Wenn man grössere Portionen des Formylphenylessigesters destillirt, so erhält man einen zähflüssigen honigartigen Rückstand, der sich auch aus schon destillirtem Ester bei erneuter Destillation immer wieder bildet, also ein Erhitzungsprodukt ist. Da er nicht in Natronlauge löslich ist, so lässt er sich leicht von beigemengtem Formylphenylessigester trennen und zeigt dann keine Eisenchloridreaktion.

Da bei der Destillation diese Masse sich theilweise wieder in Formylphenylessigester und einen harzigen, schliesslich verkohlenden Rückstand zersetzt und nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, so war es unmöglich sie vollkommen zu reinigen. Es kann deshalb aus der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nur entnommen werden, dass der Körper annähernd die Zusammensetzung des einfachen Esters aber ein höheres, nicht ganz das Doppelte, Molekulargewicht besitzt. Auch die Einwirkung von Phenylhydrazin ergab kein sicheres Resultat, indem zwar ein Theil in das erwartete 1-4-Diphenylpyrazolon überging aber durchaus nicht der Hauptmenge nach.

Die nach dem ganzen Verhalten des Körpers berechtigte Vermuthung, dass es sich um ein Polymerisationsprodukt des Formylphenylessigesters handle — ähnlich etwa den bekannten Polymerisationsprodukten der Aldehyde — liess sich aus diesem Grunde nicht völlig sicher beweisen.

III. Einwirkung von Ammoniak auf den Formylphenylessigester.

Ammoniak lässt sich mit Formylphenylessigester verbinden. Es entsteht ein öliges Reaktionsprodukt, das der Reinigung dieselben Schwierigkeiten entgegensetzt, wie das unter II. erwähnte Polymerisationsprodukt. Es lässt sich durch Kupferacetat wieder in Kupferformylphenylessigester überführen und darf somit als eine dem „Paraamidoacetessigester“ analoge Verbindung

$$CH.(NH_2):C.C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

$$\begin{array}{l} CHCl_2 \\ | \\ CH.C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

war. Durch Einwirkung von Wasserdampf auf dieses Oel gelang es, die noch unbekannte β-Chlor-α-phenylacrylsäure und ihren Ester darzustellen.

$$\begin{array}{l} CHCl_2 \\ | \\ CH.C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CHCl \\ \| \\ CC_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array} + HCl + C_2H_5OH$$

Die Säure krystallisirt in farblosen glänzenden Nädelchen und schmilzt rein bei 119—120°. Der Ester siedet bei 133° unter 11 mm Druck. Gegen Wasser ist die Säure augenscheinlich nicht ganz beständig und es erklärt sich hieraus die verhältnissmässig geringe Ausbeute, die auch durch mancherlei Versuche nicht verbessert werden konnte.

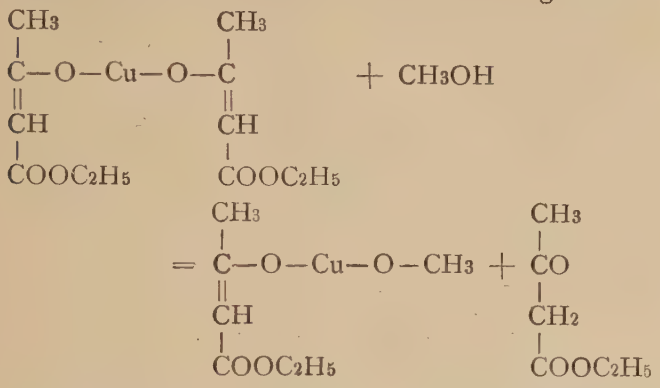
V. Einwirkung von Methylalkohol auf die Kupferverbindung des Formylphenylessigesters.

Vor einigen Jahren hatte *W. Wislicenus*[1]) die Beobachtung gemacht, dass der gewöhnliche grüne Kupferformylphenylessigester beim Kochen mit absolutem Alkohol eine dunkelgrüne nahezu völlig unlösliche Verbindung von der Zusammensetzung $C_{13}H_{16}O_4Cu$ hinterlässt. Nachdem dann später am Kupferacetessigester[2]) nachgewiesen worden war,

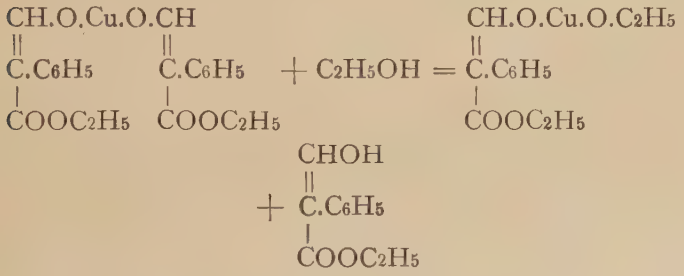
[1]) Ann. d. Chem. 291, 212 (1896).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 3151 (1899).

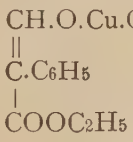
dass namentlich absoluter Methylalkohol „alkoholisirend“ im Sinne nachstehender Gleichung wirkt:



lag es nahe die Bildung dieser Kupferverbindung des Formylphenylessigesters in analoger Weise zu erklären:



Um diese Reaktion zu bestätigen, wurde sie mit dem energischer wirkenden Methylalkohol wiederholt und auf diese Weise das basische Methylat des Kupferformylphenylessigesters



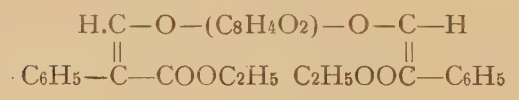
erhalten.

VI. Einwirkung von Phtalylchlorid auf die Natriumverbindung des Formylphenylessigesters.

Ein merkwürdiges Verhalten hatte die Natriumverbindung des Formylphenylessigesters bei der Einwirkung von Säurechloriden gezeigt[1]). Der Ausfall der Reaktion war verschieden je nach den äusseren Umständen, indem in ätherischer Suspension ein anderes (α-) Acylprodukt entstanden war, also in wässeriger Lösung (β-). Die beiden erwiesen sich als geometrisch isomer, und es zeigte sich weiter, dass das α-Isomere bei längerem Erhitzen sich in das β-Derivat umwandelte.

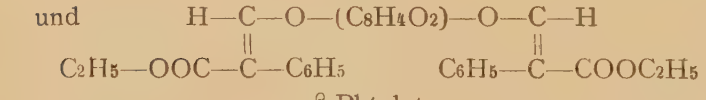
Um die allgemeine Gültigkeit dieser auffallenden Reaktion festzustellen, wurde die Einwirkung eines complizirter gebauten Säurechlorides, des Phtalylchlorids auf Natriumformylphenylessigester untersucht und dabei thatsächlich dieselben Verhältnisse gefunden.

Von den beiden Phtalalen[2]):



α-Phtalat

und



β-Phtalat

[1]) Ann. d. Chem. 312, 38 (1900).

[2]) Welche von den beiden möglichen Constitutionsformeln

oder

in diesem Falle dem zweiwertigen Phtalylrest $C_8H_4O_2$ zukommt bleibt dahin gestellt.

entsteht das von mir als α-Verbindung bezeichnete Isomere, wenn man Phtalylchlorid auf in Aether suspendirte Natriumverbindung einwirken lässt. Der Körper schmilzt bei 84°. Beim Erhitzen auf 150° wandelt er sich binnen wenigen Stunden in das β-Phtalat vom Schmelzpunkt 112.5° ccm. Direkt entsteht dies letztere Produkt, wenn man das Chlorid auf die wässerige Lösung der Natriumverbindung einwirken lässt. Die hiedurch festgestellte Regelmässigkeit geht aus folgender tabellarischer Zusammensetzung hervor:

	α-Derivat entsteht in aetherischer Suspension	Umwandlung beim Erhitzen	β-Derivat entsteht in wässeriger Lösung
Benzoat	flüssig	⟶	Schmp. 87—88°
m-Nitrobenzoat	Schmp. 101—102°	⟶	„ 117—118°
Phtalat	„ 84°	⟶	„ 112.5°

VII. Einwirkung von Jodalkylen auf die Natriumverbindung des Formylphenylessigesters.

Die Versuche zur Aetherifizirung des Formylphenylessigesters haben kein günstiges Resultat ergeben, während es nach *Claisen* [1]) z. B. leicht ist den Oxymethylencampfer zu alkyliren. Es sind Oele erhalten worden, die sich schon durch ihren unbestimmten Siedepunkt als Gemische erweisen. Höchst wahrscheinlich liegen Gemenge der erwarteten Alkyläther mit Phenylessigester vor, welch'

[1]) Ann. d. Chem. 281, 366 (1894).

letzterer durch das Natriumäthylat abgespalten worden ist.

VIII. Einwirkung von Alkoholen auf den Formylphenylessigester.

Claisen[1]) hat am Oxymethylencampfer nachgewiesen, dass die Aetherifizirung der Oxymethylengruppe

$= CH—OH + C_2H_5—OH = CH—O—C_2H_5 + H_2O$

ähnlich wie die der Carbonsäuregruppe, gelingt, wenn man alkoholische Lösungen mit Salzsäuregas sättigt. Auch dieses Verfahren ergab beim Formylphenylessigester kein ganz glattes Resultat, obwohl nachgewiesen werden konnte, dass etwas Aethyläther

$$\begin{array}{l} CH—O—C_2H_5 \\ \| \\ C—C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

in dem Reaktionsprodukt vorhanden ist. Aus einem besonderen Grunde wurde noch der Versuch gemacht, ob Alkohole auch ohne die condensirende Wirkung der Chlorwasserstoffsäure schon ätherificirend einwirken. Es zeigte sich, dass dies nicht der Falle ist. Die Bedeutung dieses Versuches erhellt aus Folgenden: Es ist von *W. Wislicenus*[2]) gefunden worden, dass der Formylphenylessigester in alkoholischen Lösungen eine andere Constitution besitzt also in benzolischen. Dies war namentlich

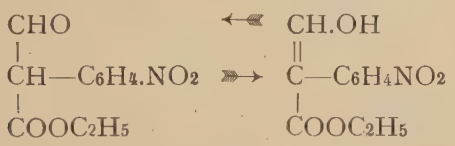
[1]) Ann. d. Chem. 281, 383 (1894).

[2]) Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 2873 (1899).

zu erkennen an der Abnahme der Intensität der Eisenchloridreaktion bis fast zum Verschwinden in verdünnten alkoholischen Lösungen. Es könnte nun der Einwand erhoben werden, dass es sich hierbei um eine Aetherificirung durch den Alkohol handle und gar nicht um eine Umlagerung. Dieser Einwand ist durch den obigen Versuch widerlegt.

IX. Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von p-Nitrophenylessigester und Ameisensäureester.

Um die Isomerieverhältnisse des Formylphenylessigesters an einem im Benzolkern substituirten Derivat studiren zu können, sollte der Formyl-p-nitrophenylessigester dargestellt werden.



Als aber zu diesem Zwecke Natrium auf p-Nitrophenylessigester, für dessen Darstellung ein bequemeres Verfahren ausgearbeitet worden war, und Ameisensäureester einwirken gelassen wurde, zeigte sich, dass sich letzterer anscheinend nicht oder in sehr geringem Maasse an der Reaktion betheiligt hatte. Auch vom p-Nitrophenylessigester war der grössere Theil unverändert geblieben und die Reaktion war überhaupt eine sehr träge. Dagegen hatte sich in kleiner Menge ein Ester gebildet, welcher der folgenden merkwürdigen Reaktion seine Entstehung zu verdanken scheint.

$$2C_{10}H_{11}O_4N = C_{20}H_{20}O_8N_2 + H_2$$

(p-Nitrophenylessigester)

bezw.

$$2C_{10}H_{11}O_4N + O = C_{20}H_{20}O_8N_2 + H_2O$$

Durch Verseifung lässt sich daraus eine Säure $C_{16}H_{12}O_8N_2$ erhalten.

Da der Körper nur in geringer Menge zur Verfügung stand und die Untersuchung desselben ausserhalb des Rahmens der Arbeit fiel, so wurde auf die Fortsetzung verzichtet. Es wird aber von Interesse sein, die hier entdeckte Reaktion weiter zu verfolgen.

Möglicherweise ist diese Bis-Nitrophenylessigsäure als eine Di-p-Nitrophenylbernsteinsäure

$$\begin{array}{l} NO_2-C_6H_4-CH-COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ NO_2-C_6H_4-CH-COOH \end{array}$$

aufzufassen.

Experimenteller Teil.

I. Zur Darstellung des Formylphenylessigesters.

Es ist vortheilhaft auf die Lösung von Phenylessigester und Ameisensäureester in Aether, nicht zu Draht gepresstes, sondern in Stücke geschnittenes Natrium einwirken zu lassen. Bei Anwendung des letzteren kann man das Gemisch ohne Eiskühlung über Nacht sich selbst überlassen. Die Reaktion ist Morgens beendet. Das Reaktionsprodukt besitzt eine hellgelbe Farbe.

Ferner braucht man von der durch Ausäthern der angesäuerten wässerigen Lösung erhaltenen ätherischen Lösung des Esters den Aether nicht unter vermindertem Druck abzusaugen, sondern kann denselben nach dem Trocknen mit frisch geglühtem Natriumsulfat am Wasserbade abdestilliren und den Rückstand in Portionen bis zu 200 Gramm im Vacuum fractioniren. Da der Ester hiebei sehr stark aufschäumt, ist es vortheilhaft zur Vermeidung einer Verunreinigung des Destillates durch Ueber-

spritzen einen Fraktionskolben mit hochgelegenem Ansatzrohr zu verwenden.

Auf diese Weise war es möglich die Darstellung von 500 Gramm Ester, wenn abends begonnen wurde, am nächsten Tage vollkommen zu beenden.

II. Untersuchung des bei der Vacuumdestillation des Formylphenylessigesters verbleibenden Rückstandes.

Bei jeder Vacuumdestillation einer grösseren Menge von Formylphenylessigester hinterbleibt ein dickflüssiger Rückstand von viel höher liegender Siedetemperatur.

Zur Untersuchung wurde der ziemlich beträchtliche Rückstand der zweiten Vacuumdestillation benützt, weil derselbe nicht so dunkel gefärbt ist, wie die Rückstände der ersten Destillation. Derselbe enthält wie die sehr starke Eisenchloridreaktion zeigt, noch beträchtliche Mengen von Formylphenylessigester. Zur Entfernung desselben wurde in folgender Weise verfahren:

26 Gramm des Rückstandes wurden in Aether gelöst und mit einer 5prozentigen Natriumhydroxydlösung ausgeschüttelt, rasch mit verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit Wasser gewaschen, mit frischgeglühtem schwefelsaurem Natrium getrocknet und der Aether abdestillirt. Es wurden so 13 Gramm einer hellgelben honigartigen Masse erhalten, die keine Eisenchloridreaktion mehr gab.

Aus der Natriumhydratlösung wurden durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern 10 Gramm rohen Formylphenylessigesters

gewonnen. Die honigartige Masse destillirte bei 15 mm Druck zwischen 180—200° unter theilweiser Zersetzung und Hinterlassung eines geringen dunkelgefärbten harzigen Rückstandes.

Das Destillat erwies sich durch die nun wieder auftretende intensive Eisenchloridreaktion als Formylphenylessigester, der ausserdem noch durch Ueberführung in die Kupferverbindung Schmelzpunkt 171—173° identificirt wurde.

Aus 3 Gramm des Destillates wurden 4.2 Gramm des Kupferformylphenylessigesters gewonnen. In dem Destillat sind somit mindestens 60% Formylphenylessigester enthalten.

Diese Abspaltung von Formylphenylessigester beim Destilliren legt die Vermuthung nahe, dass der honigartige Körper ein Polymeres desselben ist, etwa in der Art, wie die Polymerisationsprodukte von Aldehyden.

Trotzdem also eine weitere Reinigung dieses Körpers durch Destillation nicht möglich war; wurde derselbe analysirt und sein Molekulargewicht bestimmt. In Anbetracht der Unmöglichkeit ein völlig reines Präparat zu erhalten, lassen sich die Resultate dieser Bestimmungen wohl mit der Annahme vereinigen, dass hier ein dimolekulares Polymerisationsprodukt des Formylphenylessigesters vorliegt, da die Abweichungen von den theoretischen Werten keine grossen sind. Indessen konnte ein völlig befriedigender Beweis nicht erbracht werden.

Analyse: (1)

I. 0.2081 g Substanz ergaben 0.5315 g CO_2 = 69.65% C.
„ „ „ „ 0.1062 g H_2O = 5.67% H

II. 0.1940 g Substanz ergaben 0.4929 g CO_2 = 69.29% C.
„ „ „ „ 0.0934 g H_2O = 5.35% H

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{11}H_{12}O_3)$ x.	I.	II.
% C 68.75	69.65	69.29
% H 6.35	5.67	5.35

(1) Die Analysenzahlen würden auch für folgende Formeln stimmen:

$C_{11}H_{10}O_3$	$C_{14}H_{14}O_4$
% C 69.47	% C 69.77
% H 5.26	% H 5.43
Mol. Gew. 190	Mol. 258

Auf die letztere Formel würde auch das Resultat der Molekulargewichtsbestimmung passen. Indess lassen sich diese Formeln kaum irgend wie vom Formylphenylessigester in einfacher Weise ableiten.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in benzolischer Lösung.

I. 0.2883 g Substanz in 20.11 g Benzol ergaben:

eine Depression $\tau = 0.26^0$

$g = 5.1$

$$M = g \frac{p}{\tau} = 281$$

II. 0.2962 g Substanz in 21.17 g Benzol ergaben:

eine Depression $\tau = 0.27^0$

$g = 5.1$

$M = 266$

Berechnet für:		Gefunden	
$C_{11}H_{12}O_3$	$C_{22}H_{24}O_6$	I.	II.
192	384	281	266

Wie ein eigens hiezu angestellter Versuch zeigte, tritt auch bei längerer Berührung der aus den Destillationsrückständen gewonnenen honigartigen Masse mit Benzol keine Eisenchloridreaktion auf.

Da wie schon erwähnt eine vollkommene Reinigung des eigenartigen Körpers nicht möglich war, sollte versucht werden, ob er sich durch einfaches Erhitzen aus reinem Formylphenylessigester gewinnen liesse. Beim Erhitzen durch 2 Stunden auf 145^0 im Rohr tritt keine Veränderung ein; bei gleichlangem Erhitzen auf 175^0 färbt sich der Ester schwach gelb. Diese Färbung wird beim Erhitzen auf 200^0 und schliesslich 255^0 durch 2 Stunden immer dunkler. Bei diesen beiden letzteren Temperaturen beginnt der Rohrinhalt zu verdicken.

Die Eisenchloridreaktion, die bei allen diesen Proben im Anfange noch ziemlich stark auftrat, verschwand, wenn das Erhitzen auf einige Stunden ausgedehnt wurde, schliesslich ganz. Die ätherische Lösung des so erhaltenen Produktes wurde in ganz gleicher Weise wie die des Destillationsrückstandes mit 5% Natriumhydroxydlösung ausgeschüttelt, mit verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit Wasser gewaschen. Der nach dem Abdampfen der getrock-

neten, ätherischen Lösung verbleibende dickflüssige Rückstand war dem oben beschriebenen Produkt aus den Destillationsrückständen sehr ähnlich, unterschied sich aber dadurch von ihm, dass er nach der Destillation im Vacuum keine Eisenchloridreaktion gab, also keinen Formylphenylessigester abspaltete. Mit diesen Erhitzungsprodukten wurden keine weiteren Versuche angestellt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Destillationsrückstand.

17.1 g des gereinigten Destillationsrückstandes wurden mit 8.55 g durch Ausfrieren gereinigten Phenylhydrazins unter Druck auf 100° erhitzt.

Schon beim Mischen der Substanzen macht sich eine Reaction geltend, indem sich ein dicker Brei bildete, der nach ½ stündigem Erhitzen im Rohr auf 100° zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Das Erstarren erfolgte bei verschiedenen Proben je nach der grösseren oder geringeren Reinheit der verwendeten Rückstände nach einer halben bis mehreren Stunden. In dem vorliegenden Falle wurden 3.3 g einer krystallinischen Masse erhalten, welche mit Aether gewaschen und am heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zeigte die Substanz den constanten Schmelzpunkt 196°. Mit konzentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat trat Grünfärbung auf. Diese Eigenschaften lassen diesen Körper als das von *W. Wis-*

licenus[1]) schon früher durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Formylphenylessigester und Erhitzen des dabei gebildeten Hydrazons auf 180° erhaltene 1,4-Diphenylpyrazolon erkennen. Aus der phenylhydrazinhaltigen Lösung krystallisirte nach einiger Zeit 0.15 g eines Körpers aus, der aus heissem Alkohol in Form schwachgelblich gefärbter seidenglänzender feiner Nädelchen ausfiel und den Schmelzpunkt 172° zeigte. Mit concentrirter Schwefelsäure trat eine starke Rothfärbuug auf. Dieses Produkt stimmt in allen Eigenschaften mit dem Phenylessigsäurephenylhydrazid überein.

Die ursprüngliche phenylhydrazinhaltige Lösung wurde zur Entfernung des Phenylhydrazins mit Essigsäure ausgeschüttelt und in Aether aufgenommen. Nach dem Waschen und Trocknen der ätherischen Lösung wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Derselbe destillirte unter 15 mm Druck bei fortwährend steigender Temperatur von 170—200° zum Theil über, zum Theil zersetzte er sich unter Bildung weisser Nebel. Es zeigt sich also, dass auch durch Phenylhydrazin aus dem honigartigen Körper Formylphenylessigester abgespalten wird. Die Hauptmenge ergab jedoch kein fassbares und ausreichend charakteristisches Produkt. Aus einem älteren in gleicher Weise behandelten Destillationsrückstand hatten sich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin ca. 12% des Ausgangsmateriales an Phenylessigsäurephenylhydrazid (Schmp. 171—172°) abgeschieden neben einer

[1]) Ber. d. deutsch.-chem. Ges. 20, 2932.

kleinen Menge des 1,4-Diphenylpyrazolon (Schmelzpunkt 195—196°).

Analyse

der Substanz vom Schmelzpunkt 171—172°

I. 0.1773 g Substanz ergaben 0.4825 g CO_2 = 74.22% C
„ „ „ „ 0.1019 g H_2O = 6.38%H

II. 0.1787 g Substanz ergaben 0.4870 g CO_2 = 74.32% C
„ „ „ „ 0.1018 g H_2O = 6.33%H

I. 0.1597 g Subst. ergaben 17.70 ccm N bei t = 20.0°
b = 728 mm
g' = 1.095
= 12.14% N

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$	Gefunden: I.	II.
% C	74.33	74.22	74.32
% H	6.19	6.38	6.33
% N	12.38	12.14	—

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf den Formylphenylessigester.

Auch bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf den Formylphenylessigester, welche eigentlich zum Zwecke der Chlorirung untersucht worden war, entsteht ein ähnlicher honigarter Körper.

5 g (3 Mol.) Formylphenylessigester wurden mit 2.4 g (2 Mol.) Phosphortrichlorid vermischt.

Hiebei trat noch keine Reaktion ein. Erst nach kurzem Erhitzen im Oelbade auf 140° machte sich eine Einwirkung bemerkbar. Das Reaktionsprodukt besitzt honigartige Consistenz und Farbe

und einen dem Formylphenylessigester ähnlichen Geruch. Es gibt keine Eisenchloridreaktion mehr und enthält kein Chlor. Durch fractionirte Destillation im Vacuum konnte daraus kein Körper von constantem Siedepunkt isolirt werden. Die Temperatur stieg während des Fraktionirens constant und gleichmässig bis 250°, von wo ab die Zersetzung begann. Der Rückstand stellt eine feste harzartige Masse von dunkler Farbe dar. Im Destillat tritt die Eisenchloridreaktion wieder stark auf, ebenso bei einer mit Wasser durchgeschüttelten ätherischen Lösung des Rohproduktes, wenn auch nicht mit solcher Intensität. Es liegt in dem Falle also wahrscheinlich das eben beschriebene Polymerisationsprodukt des Formylphenylessigesters vor.

III. Einwirkung von Ammoniak auf den Formylphenylessigester.

20 g Formylphenylessigester wurden in der fünffachen Menge absoluten Alkohol gelöst und trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung gelb. Nach dem Abdampfen des Alkohol verblieben 23 g eines dickflüssigen Oeles von dunkelgelber Farbe, das stickstoffhaltig ist und keine Eisenchloridreaktion zeigt. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich. Bei der Destillation unter vermindertem Druck konnte keine Fraktion von constantem Siedepunkt erzielt werden. Die Temperatur stieg dabei fortwährend bis 200°, wobei sich ein Theil unter Bildung weisser Dämpfe zersetzte. Die Destillation mit Wasserdämpfen war ebenfalls zur Reinigung

nicht geeignet, denn auch hiebei trat Zersetzung ein. Da das Reaktionsprodukt wegen der nicht zu beseitigenden Verunreinigungen zur Analyse ungeeignet war, wurde untersucht, ob durch die Einwirkung des Ammoniakgases auf den Ester eine tiefergreifende Veränderung desselben bewirkt wird. Dies ist nicht der Fall. Denn aus der alkoholischen Lösung des Reaktionsproduktes wird durch Behandlung mit wässeriger Kupferacetatlösung eine Kupferverbindung abgeschieden, die beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wieder den Formylphenylessigester liefert. Von 2 g des verwendeten Esters wurden 1.1 g desselben = 55% wiedergewonnen. Da die Ammoniakderivate der β Ketonsäureester mit Kupferacetat unter Ammoniakabspaltung die Kupferverbindungen liefern [1]), so kann auch aus dem vorstehenden Ergebniss geschlossen werden, dass das zersetzliche Reaktionsprodukt des trockenen Ammoniakgases auf den Formylphenylessigester die Constitution:

$$\begin{array}{l} CHNH_2 \\ \| \\ CC_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

besitzt.

IV. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Formylphenylessigester.

Zu 20 g des flüssigen α-Esters wurden 22 g (etwas mehr als 1 Molekül) Phosphorpentachlorid

[1]) Vergl. Collie Ann. d. Chem. 226, 303 (1884).
W. Wislicenus u. W. Beckh, Ann. d. Chem. 295, 344 (1897).

in kleinen Portionen zugegeben. Beim Eintragen der ersten Portionen des Phosphorpentachlorids tritt die Reaktion sofort und zeitweise ziemlich stürmisch ein. In diesem Falle mässigt man dieselbe durch kurzes Einstellen in Eiswasser. Gegen Ende verläuft die Reaktion ruhiger und hört schliesslich ganz auf, so dass zuletzt bis zum Verschwinden der Salzsäureentwickelung am Wasserbade erhitzt werden muss. Hiebei sowohl, wie auch schon beim Eintragen des Phosphorpentachlorids muss man das Reaktionsgemisch so gut als möglich vor Feuchtigkeit schützen. Die Trennung des chlorirten Esters von dem bei der Reaktion gebildeten Phosphoroxychlorid wurde zuerst durch Destillation versucht, und zwar wurde die Hauptmenge durch Erhitzen auf 125° unter gewöhnlichem Druck entfernt und der Rückstand der fraktionirten Vacuumdestillation unterworfen. Aber selbst nach mehrmaligem Fraktioniren zeigte das Destillat noch einen starken Gehalt an Phosphoroxychlorid. Bei einem Versuch dieses Gemisch durch Erhitzen im Wasserdampfstrom zu reinigen, wurde folgende Beobachtung gemacht:

Wenn man das durch Destillation von der Hauptmenge des Phosphoroxychlorids befreite Reaktionsprodukt dem Dampfstrom aussetzt, so verflüchtigt sich nur wenig. Das Meiste löst sich in dem heissen Condensationswasser und krystallisirt beim Erkalten in feinen, langen, prismatischen, seidenglänzenden Nädelchen aus, die zu sternförmigen Gebilden vereinigt sind. Eine kleine Menge desselben Körpers findet sich in dem Destillat vor. Dieser Körper

löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und heissem Benzol, etwas schwieriger in heissem Petroläther, welcher zwischen 50—75° siedet. Das letztere Lösungsmittel eignet sich am besten zum Umkrystallisiren. Um jedoch ein analysenreines Präparat zu erhalten war das Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln erforderlich. Eine aus Eisessig mit Wasser gefällte, sodann aus Petroläther und zuletzt aus Wasser umkrystallisirte Substanz zeigte den constanten Schmelzpunkt 120°, während bei Anwendung nur eines Lösungsmittels auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus demselben der Schmelzpunkt nicht über 119° stieg.

Dieser Körper ist, wie die Analyse ergab:

β-Chlor-α-phenylacrylsäure.

Zur Darstellung desselben braucht man das Einleiten der Wasserdämpfe nicht so lange fortzuführen, bis das ganze Reaktionsprodukt gelöst oder überdestillirt ist; die Verseifung des chlorirten Esters tritt vielmehr schon nach einigen Minuten ein und das im Destillationskolben befindliche Oel erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Ausbeute: Aus 5 g Formylphenylessigester wurden 1.08 g der chlorirten Säure erhalten. Dies entspricht 23% der Theorie. Diese Ausbeute vermindert sich jedoch in dem Maasse als der Wasserdampf länger einwirkt, da die Säure offenbar durch heisses Wasser zersetzt wird. Das mit den Wasserdämpfen flüchtige Oel wurde als Formylphenylessigester erkannt, der etwas von der chlorirten Säure

gelöst enthält und wohl auf die folgende Weise entstanden ist:

$$\begin{array}{l} CHCl \\ \| \\ C.C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + H_2O = HCl + \begin{array}{l} CHOH \\ \| \\ C.C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Analyse

der Chlorphenylacrylsäure.

I. 0.1704 g Subst. ergaben 0.3657 g CO_2 = 58.53% C
„ „ „ „ 0.0596 „ H_2O = 3.89% H
II. 0.1880 g Subst. ergaben 0.4066 g CO_2 = 58.98% C
„ „ „ „ 0.0671 „ H_2O = 3.96% H
I. 0.1787 g Subst. ergaben 0.1310 g AgCl = 19.82% Cl
II. 0.1958 „ „ „ 0.1522 „ AgCl = 19.25% Cl

Berechnet für:	Gefunden	
$C_9H_7O_2Cl$	I.	II.
% C 59,17	58.53	58.98
% H 3,84	3.89	3.96
% Cl 19.55	19.82	19.25

Die Verbrennungen mussten mit Bleichromat ausgeführt werden, weil der Körper sehr schwer verbrennlich ist. Bei den nach der gewöhnlichen Methode mit Kupferoxyd durchgeführten Verbrennungen wurden bis zu 4% Kohlenstoff zu wenig gefunden. Die Analyse sowohl, wie die weitere Behandlung dieses Körpers bestätigte die Erwartung, dass derselbe eine Säure von der Formel:

$$\begin{array}{l} CHCl \\ \| \\ C.C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array}$$

ist und als β-Chlor-α phenylacrylsäure oder β-Chlor-Atropasäure anzusprechen ist.

Eine β-Chlor-Atropasäure ist im Handbuch der organischen Chemie von Beilstein 3. Auflage Bd. II Seite 1403 und im Lexicon der organischen Verbindungen von M. M. Richter Bd. I Seite 698 angeführt. Sie soll den Schmelzpunkt 85° haben und müsste demnach isomer mit meiner Säure sein. Wenn man aber die Originalliteratur[1]) nachliest, so findet man, dass diese Notizen einem Druckfehler ihr Dasein verdanken. *Ladenburg* hatte diese Säure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Tropasäure erhalten und ganz richtig als Chlorhydratropasäure bezeichnet; die Formel ist aber versehentlich als $C_9H_7O_2Cl$ statt $C_9H_9O_2Cl$ angegeben.

Esterificirung der β-Chlor-α-phenylacrylsäure.

3 g der Säure wurden mit einem Überschuss von absolutem Alkohol überschichtet und trockenes Salzsäuregas unter Erhitzen am Rückflusskühler eingeleitet. Hiebei löst sich die Säure. Nachdem die Lösung gesättigt ist, lässt man einige Zeit stehen, entfernt den grössten Teil des Alkohol und der Salzsäure durch Destillation, nimmt den Rückstand in Aether auf, schüttelt einigemale zur Entfernung des noch vorhandenen Alkohol mit Wasser aus und trocknet mit frischgeglühtem Natriumsulfat. Nach dem Verjagen des Aethers wird der Rückstand im Vacuum fractionirt. Man erhält ein wasserhelles,

[1]) Bericht d. deutsch. chem. Ges. Bd. 12, 948 (1879).

farb- und geruchloses Oel, das unter einem Druck von 11 mm den Siedepunkt 133° zeigt. Ausbeute: Aus 3 g der Säure wurden 1,90 g Esters gewonnen. Dies entspricht 54.3 % der Theorie. Bezogen auf Formylphenylessigester entspricht dies 12,5 % der Theorie.

Chlorbestimmung.

0.1687 g Substanz ergaben 0,1143 g AgCl = 16.84 % Cl.

Berechnet für: $C_{11}H_{11}O_2Cl$	Gefunden
% Cl 16.86	16.84.

Versuche zur Verbesserung der Ausbeute.

Da die Ausbeute an β-Chlor-α-phenylacrylsäure sehr schlecht war, wurde eine ganze Reihe von Versuchen angestellt, die Ausbeute zu verbessern.

Zu diesem Zwecke wurde das einmal fraktionirte Rohprodukt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Formylphenylessigester mit einem geringen Ueberschuss einer verdünnten Natriumcarbonatlösung übergossen und nachdem es einige Zeit gestanden, mit Alkohol versetzt und gekocht. Nach dem Verdampfen eines Theiles des Lösungsmittels wurde mit Aether ausgeschüttelt und die wässerige Schicht angesäuert, wobei die Säure ausfiel. Die auf diesem Wege erzielte Ausbeute ist nicht besser. Aus 1 g α-Ester wurden 0.19 g der Säure gewonnen. Dies entspricht 22 % der Theorie,

während bei Anwendung der Wasserdampfdestillation 23 % an Säure gewonnen wurden.

Die weiteren Versuche bezweckten nun eine Methode zur Reinigung des Rohproduktes zu finden, ohne dasselbe erst in Säure überführen zu müssen. Hiebei zeigte sich, dass eine Methode, die *Klages* und *Kraith*[1]) zur Reinigung des 2-Chlorcymol vom beigemengten Phosphoroxychlorid mit Erfolg angewendet haben, im vorliegenden Falle versagte.

Nach diesem Verfahren wurde das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, wodurch die Hauptmenge des Phosphoroxychlorid zerstört wird. Hierauf wurde in Aether aufgenommen, die aetherische Lösung mit Salzsäure ausgeschüttelt, zur Entfernung der Salzsäure mit sehr verdünnter Sodalösung und endlich mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Aethers wurde der Rückstand im Vacuum fractionirt. Während nun *Klages* und *Kraith* nach diesem Verfahren eine vollständige Reinigung ihres Körpers vom Phosphoroxychlorid erzielten, zeigte sich im vorliegenden Falle selbst bei einer viermal fraktionirten Substanz noch ein viel höherer Chlorgehalt als dem Monochlorsubstitutionsprodukt zukommt. Dem Geruch nach zu schliessen, enthält der Körper immer noch etwas Phosphoroxychlorid. Es könnte aber auch sein, dass in einem solchen Präparat auch noch β - Dichlor - α - phenylpropionsäureester

$$CHCl_2—CH(C_6H_5)-COOC_2H_5$$

enthalten ist.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 32, 2551 (1899).

Analyse:

0.1818 g Substanz ergaben 0.1484 g AgCl = 20.18 % Cl.

	Berechnet für:		Gefunden:
	$C_{11}H_{11}O_2Cl$	$C_{11}H_{12}O_2Cl_2$	
% Cl	16.86	28.74	20.18

Auch Schütteln mit conc. Salzsäure, oder zwölfstündiges Schütteln mit verdünnter Salzsäure lieferte kein besseres Resultat. In den Waschwässern wurde eine geringe Menge β-Chlor-α-phenylacrylsäure gefunden.

Auch der nun folgende Versuch, die Bildung von Triaethylphosphat aus Phosphoroxychlorid beim Kochen mit Alkohol zur Entfernung des Phosphoroxychlorids aus dem Reaktionsgemisch zu benützen, führte nicht zu dem gewünschten Erfolg. Es zeigte sich, dass zwar, wie einige dahingerichtete Vorversuche ergaben, die Bildung von Triaethylphosphat aus Phosphoroxychlorid und Alkohol vollkommen glatt verläuft; dass auch die Entfernung des Triaethylphosphates als Phosphorsäure aus einer aetherischen Lösung durch Ausschütteln mit Wasser vollkommen durchführbar ist; dass ferner reiner chlorirter Ester — durch Esterificirung der β-Chlor α-phenylacrylsäure erhalten — sich weder beim Behandeln mit kaltem Wasser, noch beim Kochen mit Alkohol verändert; dass aber bei der Anwendung dieser Operationen auf das Rohprodukt eine theilweise Rückbildung von Formylphenylessigester stattfindet. Denselben Gehalt an α-Ester zeigte nach der Behandlung mit Alkohol auch ein Produkt, zu dessen

Chlorirung ein bedeutender Ueberschuss von Phosphorpentachlorid verwendet wurde. Das Verfahren bei diesem Reinigungsversuch war in Kürze mitgetheilt folgendes: Das vom grössten Theil des Phosphoroxychlorids durch Destillation befreite Rohprodukt wurde mit einem Ueberschuss von Alkohol kurze Zeit erhitzt, hierauf der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Aether aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers der fractionirten Vacuumdestillation unterworfen. An der Fraction vom Siedepunkt des reinen Esters — 11 mm 133° — wurde eine Chlorbestimmung vorgenommen. Dieselbe zeigte einen Mindergehalt an Chlor von 3.5 %.

Chlorbestimmung.

0.2077 g Substanz ergaben 0.1115 g AgCl = 13.29 % Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{11}O_2Cl$	
% Cl 16.86	13.29

Der Formylphenylessigester wurde aus dem Destillat durch Behandeln desselben in alkoholischer Lösung mit wässeriger Kupferacetatlösung als Kupferverbindung entfernt. Das so gewonnene Produkt hatte jedoch auch, wie die Analyse zeigte, einen viel zu geringen Chlorgehalt und da bei der fractionirten Vacuumdestillation auch kein constanter Siedepunkt zu beobachten war, wurde untersucht, ob überhaupt noch der gewünschte Körper vorlag. Das Ergebniss dieser Untersuchung war die That-

sache, dass der rohe chlorirte Ester beim Kochen mit Alkohol theilweise, vollends aber bei der Behandlung mit wässerigem Kupferacetat und nachfolgender Destillation zersetzt wird, denn schon nach dem Kochen mit Alkohol bildete sich bei der Behandlung mit Wasserdämpfen nur mehr eine geringe Menge von der chlorirten Säure und nach der Behandlung mit wässeriger Kupferacetatlösung konnte überhaupt keine mehr erhalten werden. Das wässerige Destillat zeigte auch keine Eisenchloridreaction mehr.

Chlorbestimmungen.

I. Einer einmal fractionirten Substanz
0.1990 g Subst. ergaben 0.1011 g AgCl = 12.62% Cl

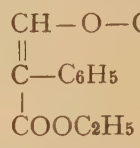
II. Einer zweimal fractionirten Substanz
0.1722 g Subst. ergaben 0.0990 g AgCl = 14.23% Cl

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{11}H_{11}O_2Cl$	I.	II.
% Cl 16.86	12.62	14.23

V. Einwirkung von Methylalkohol auf die Kupferverbindung des Formylphenylessigesters.

Bei längerem Erhitzen der Kupferverbindung des Formylphenylessigesters mit über Kalk destillirtem Methylalkohol am Rückflusskühler wandelt sich ein Theil in einen dunkelgrünen krystallinischen Körper um, der in der 300fachen Menge heissen Methylalkohols sich löst und beim Erkalten in Form mikroskopisch kleiner wohl ausgebildeter Prismen wieder ausfällt. Dieselben schmelzen bei 190° unter Zer-

setzung und erwiesen sich nach der Analyse als das erwartete basische Methylat der Kupferverbindung



Aus 5 g der Kupferverbindung wurden nach zehnstündigem Kochen 1.2 g des basischen Methylates erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 37.5 % der Theorie.

Analyse

0.1959 g Subst. ergaben 0.3606 g CO_2 = 50.20 % C
„ „ „ „ 0.0907 „ H_2O = 5.14 % H
„ „ „ „ 0.0546 „ CuO = 22.25 % Cu

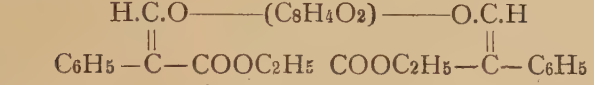
	Berechnet für: $C_{12}H_{14}O_4Cu$	Gefunden:
% C	50.49	50.20
% H	4.91	5.14
% Cu	22.16	22.25

VI. Einwirkung von Phtalylchlorid auf die Natriumverbindung des Formylphenylessigesters.

1. Einwirkung in ätherischer Lösung.

10 g (2 Molekule) der Natriumverbindung werden in 25 g Aether suspendirt, in Eis gekühlt und mit 5.5 g (etwas mehr als 1 Molekul) Phtalylchlorid versetzt. Nach mehrstündigem Schütteln ist die Reaction beendet. Man saugt vom ausgeschiedenen Chlornatrium ab, filtrirt die ätherische Lösung und destillirt den Aether am Wasserbade ab. Der honigartige Rückstand erstarrt nach einiger Zeit. Der

so erhaltene Körper löst sich leicht in Essigäther, Benzol, Eisessig, Aether, heissem Alkohol und heissem Petroläther. Ausbeute an fast reinem Rohrprodukt 8.4 g = 35 % der Theorie. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten heisser Alkohol, wobei schöne, körnige Krystalle vom constanten Schmelzpunkt 84° erhalten werden. Dieser Körper sei als: α-Phtalylformylphenylessigester bezeichnet von der Formel:

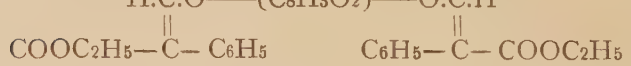


2. Einwirkung in wässeriger Lösung.

10 g (2 Molekule) der Natriumverbindung wurden in 100 g Wasser gelöst und mit etwas mehr als 1 Mol. Phtalylchlorid in kleinen Portionen unter fortwährendem Schütteln vermischt. Nach Zusatz von etwa der Hälfte des Phtalylchlorids, das unter Abscheidung einer weissen, dicken, öligen Masse einwirkt, reagiert die Lösung sauer, und ist es von da ab vortheilhaft, nach jedem weiteren Zusatz von Phtalylchlorid mit verdünnter Natronlauge zu neutralisiren, so dass das Gemisch, nachdem die ganze Menge Phtalylchlorid zugesetzt ist, noch schwach alkalisch reagirt. Nun schüttelt man das Reaktionsgemisch auf der Schüttelmaschine so lange, bis sich die ölige Ausscheidung zu einer teigigen Masse zusammengeballt hat, was nach etwa 2 Stunden eingetreten ist. Sollte die überstehende Flüssigkeit wieder sauer reagiren, so macht man nochmals schwach alkalisch und schüttelt noch kurze Zeit.

Nun setzt man dem Gemisch 50 ccm Aether zu und schüttelt abermals, bis die teigige Masse als fein vertheilter Niederschlag zwischen der wässerigen und ätherischen Schicht schwimmt. Dies ist nach etwa 1 Stunde der Fall. Die grössere Menge des Reaktionsproduktes ist im Aether gelöst und wird durch Abdampfen der ätherischen Schicht als feiner krystallinischer Körper gewonnen, der in Aether, Benzol, Essigäther und Eisessig leicht, in heissem Alkohol und Petroläther schwer löslich ist. Bei vollständiger Reinigung durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und Petroläther wurde ein Präparat vom constantem Schmelzpunkt 112.5° erhalten. Dieser Körper, dessen Analyse unten angeführt wird, soll als:

β-Phtalylformylphenylessigester von der Formel:



bezeichnet werden.

Aus 8 g der Natriumverbindung des Esters und 8 g Phtalylchlorid wurden 2.5 g eines genügend reinen Präparates erhalten, was einer Ausbeute von 13 % der Theorie entspricht. Die Analysen der beiden Körper, sowie die weiter unten beschriebenen Umlagerungs- und Bromirungsversuche zeigten, dass thatsächlich zwei geometrisch isomere Phtalate vorliegen. Die geometrische Configuration der beiden Isomeren ist in obigen Formeln analog den m-Nitrobenzoaten angenommen. Die Gründe hiefür sind die-

selben, wie sie in der Abhandlung von *W. Wislicenus*[1]) angeführt sind.

3. Analysen.

α-Phtalat vom Schmelzpunkt 84°

0.1710 g Subst. ergaben 0.4383 g CO_2 = 69.91 % C
„ „ „ „ 0.0760 „ H_2O = 5.00 % H

Berechnet für: $C_{30}H_{26}O_8$	Gefunden:
% C 70.04	69.91
% H 5.06	5.00

β-Phtalat vom Schmelzpunkt 112.5°

0.1779 g Subst. ergaben 0.4567 g CO_2 = 70.02 % C
„ „ „ „ 0.0823 „ H_2O = 5.14 % H

Berechnet für: $C_{30}H_{26}O_8$	Gefunden:
% C 70.04	70.02
% H 5.06	5.14

4. Umlagerungsversuche mit den beiden Phtalaten.

Nach mehreren weiter unten verzeichneten unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuchen wurde beobachtet, dass sich das bei 84° schmelzende Phtalat durch 2stündiges Erhitzen auf 150° im Rohr vollkommen in die isomere bei 112.5° schmelzende Form umlagert, während diese selbst unverändert bleibt. Diese letztere erscheint somit als die stabilere Form von beiden. Die verschiedenen Versuche wurden unter folgenden Bedingungen ausgeführt:

[1]) Ann. d. Chem. 312, 62 ff. (1900).

a) Von beiden Phtalaten wurden Proben im evacuirten Rohr durch 6 Stunden auf 190° erhitzt. Beide Proben zersetzten sich hiebei vollkommen. Eines der Zersetzungsprodukte, ein an den Rohrwänden haftendes Sublimat wurde als Phtalsäureanhydrid erkannt. Der übrige Theil der Zersetzungsprodukte war zu einer Untersuchung vollkommen ungeeignet.

b) Proben beider Phtalate wurden durch 2 Stunden im Rohr auf 120° erhitzt. Der bei 84° schmelzende Körper war zu einer wasserhellen harzigen Masse geschmolzen, die beim Reiben mit Petroläther nicht mehr fest wurde. Vermuthlich liegt hier ein Gemenge beider Isomeren vor. Die Umwandlung war also unvollständig.

Das bei 112.5° schmelzende Phtalat dagegen konnte aus einer gleichfalls gebildeten wasserhellen Schmelze durch Reiben mit Petroläther als fester Körper vom unveränderten Schmelzpunkt wieder gewonnen werden.

c) Proben beider Phtalate wurden durch zwei Stunden auf 150° im evacuirten Rohr erhitzt. Beide Proben ergaben eine klare Schmelze. Die des bei 112.5° schmelzenden Körpers gab beim Reiben mit Petroläther wieder das unveränderte Phtalat, ebenso zeigte die Schmelze des bei 84° schmelzenden Körpers bei derselben Behandlung nach dem Erstarren den Schmelzpunkt 112.5°.

5. Einwirkung von Brom auf die beiden Phtalate.

Je 3 g (1 Molekul) beider Phtalate wurden in der 20fachen Menge Benzol gelöst und mit je 1.88 g

(4 Atomen) Brom versetzt. Beide Körper addirten das Brom und zwar das α-Phtalat bedeutend rascher als das β-Phtalat. Das Bromadditionsprodukt des α-Phtalates stellte nach dem Abdestilliren des Benzol eine hellgelbe ölige Flüssigkeit dar, die sich bei der Destillation im luftverdünnten Raum unter fortwährendem Steigen der Temperatur auf 160° zersetzte. Das Bromadditionsprodukt des β-Phtalates zersetzte sich schon beim Abdestilliren des Lösungsmittels.

VII. Einwirkung von Jodalkylen auf die Natriumverbindung des Formylphenylessigesters.

1. Einwirkung des Jodaethyl in alkoholischer Lösung.

16.7 g (1 Molekul) des Esters wurden mit einer Lösung von 3 g Natrium in 30 g ganz absolutem Alkohol gemischt, hierauf 13.6 g (1 Molekul) Jodaethyl zugesetzt und am Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohol am Wasserbade wurde der Rückstand in Aether aufgenommen, die aetherische Lösung mit verdünnter Natronlauge und hierauf mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers der fractionirten Vacuumdestillation unterworfen. Man erhält eine wasserhelle ölige Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Dieselbe siedet:

unter einem Druck von	bei
12 mm	104°
22 mm	119°
29 mm	123°

Unter gewöhnlichem Druck siedet dieselbe bei 220° unter theilweiser Zersetzung.

Analysen.

I. 0.1509 g Subst. ergaben 0.4018 g CO_2 = 72.06 % C
„ „ „ „ 0.1022 „ H_2O = 7.52 % H

II. 0.1926 g Subst. ergaben 0.5110 g CO_2 = 72.31 % C
„ „ „ „ 0.1250 „ H_2O = 7.21 % H

Berechnet für:		Gefunden	
Aethylformylphenylessigester		I.	II.
$C_{13}H_{16}O_3$			
% C	70.91	% C 72.06	72.31
% H	7.27	% H 7.52	7.21
Phenylessigester			
$C_{10}H_{12}O_2$			
% C	73.11		
% H	7.31		

Aus 16.7 g des Esters wurden 8.85 g erhalten. Dieser Körper gibt in alkoholischer Lösung mit wässeriger Kupferacetatlösung kein Kupfersalz. Aus der Lösung kann durch Ausschütteln mit Aether der unveränderte Körper wiedergewonnen werden. Dieses Reaktionsprodukt ist höchst wahrscheinlich ein Gemisch des erwarteten Aethylformylphenylessigesters mit Phenylessigester, welch letzterer, wie schon erwähnt, durch das Natriumäthylat abgespalten wurde.

2. Einwirkung von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung.

10 g (1 Molekul) des Esters wurden mit einer Lösung von 1.2 g (1 Molekul) Natrium in 25 g

über Kalk destillirtem Methylalkohol gemischt. 10 g (1 Molekul) Jodmethyl zugesetzt und die Mischung am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion einige Stunden erhitzt. Hierauf wurde das überschüssige Jodmethyl und der Alkohol am Wasserbade abdestillirt, der Rückstand in Aether aufgenommen, die aetherische Lösung so lange mit Wasser gewaschen, bis in demselben kein Jodnatrium mehr nachweisbar war, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers im Vacuum fractionirt. Das Destillat siedet

unter einem Druck von	bei
12 mm	97—100°
14 mm	100—105°

10 g α-Ester ergaben 4.5 g.

Analyse
einer 3 mal fractionirten Substanz

I. 0.1965 g Subst. ergaben 0.5129 g CO_2 = 71.19 % C
„ „ „ „ 0.1230 „ H_2O = 6.95 % H

Analyse
einer 5 mal fractionirten Substanz.

II. 0.1597 g Subst. ergaben 0.4182 g CO_2 = 71.42 % C
„ „ „ „ 0.0992 „ H_2O = 6.90 % H

Berechnet für:

Phenylessigester	o-Methylat des Methylesters	o-Methylat des Aethylesters
$C_9H_{10}O_2$	$C_{11}H_{12}O_3$	$C_{12}H_{14}O_3$
% C 72.00	68.75	69.90
% H 6.67	6.25	6.80

Gefunden:

	I.	II.
% C	71.19	71.42
% H	6.95	6.90

Es zeigt sich also, dass die Hauptmenge des Produktes Phenylessigester ist, was auch aus der Einwirkung von Phenylhydrazin hervorgeht (s. u.). Die in Betracht kommenden Verbindungen:

zeigen andere Zahlen als die gefundenen, namentlich im Kohlenstoffgehalt.

3. Einwirkung von Jodmethyl auf die feste Natriumverbindung des Formylphenylessigesters im Rohr bei 100°.

Ein Versuch ein reines Präparat durch Einwirkung von Jodmethyl auf die feste reine Natriumverbindung des Esters im Rohr bei 100° zu erzielen, ergab auch kein befriedigendes Resultat. Das so gewonnene Produkt zeigte auch keinen constanten Siedepunkt und war in noch höherem Grade verunreinigt.

10 g (1 Molekul) Natriumverbindung des Esters wurden mit einem kleinen Ueberschuss von Jodmethyl (12 g) im evacuirten Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung des Jodnatrium mehrmals mit Wasser

gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether und das überschüssige Jodmethyl abdestillirt und der Rückstand der fractionirten Vacuumdestillation unterworfen. Es konnte kein constanter Siedepunkt erzielt werden. Die Substanz siedet unter einem Druck von 15 mm zwischen 105—120°.

Ausbeute: 3.55 g.

4. Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Reaktionsprodukte des Jodmethyls.

a) auf die feste und

b) auf die in Alkohol gelöste Natriumverbindung des Formylphenylessigesters.

Je 2 g dieser Körper wurden mit je 1 g Phenylhydrazin im evacuirten Rohr durch 12 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich aus dem Reaktionsprodukt bei der

Probe a) 0.25 g bei der

Probe b) 0.20 g feiner seidenglänzenden Nädelchen aus, die in beiden Fällen als das Phenylhydrazid der Phenylessigsäure Schmelzpunkt 170 bis 171° erkannt wurden. Die von den Krystallen abgesaugte Flüssigkeit wurde in Aether aufgenommen und zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins mit Essigsäure ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Vacuum destillirt. Es verbleiben in beiden Fällen annähernd 0.8 g einer Flüssigkeit, die unter einem Druck von 15 mm zwischen 103—105° siedet und vermutlich das von Phenylhydrazin nicht angegriffene unveränderte Reaktionsprodukt des Jodmethyl auf den

α-Ester ist. Aus der Bildung des Phenylessigsäurephenylhydrazid ist also zu schliessen, dass bei der Behandlung der Natriumverbindung des α-Esters mit Jodmethyl ein Theil desselben zu Phenylessigester aufgespalten wird.

VIII. Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung des Formylphenylessigester.

Um zu versuchen, ob sich der α-Ester ätherificiren lasse, wie dies *Claisen*[1]) beim Oxymethylencampher mit Erfolg angewendet hat, wurden 20 g (1 Molekul) des Esters in der dreifachen Menge absoluten Alkohols gelöst und trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Hauptmenge der Salzsäure und des Alkohols am Wasserbade verjagt, der Rückstand in Aether aufgenommen, zur Entfernung von unverändertem Ester mit sehr verdünnter Natronlauge geschüttelt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion desselben gewaschen, getrocknet und der fractionirten Vacuumdestillation unterworfen. Die Substanz wies auch nach mehrmaligem Fractioniren keinen constanten Siedepunkt auf. Die Hauptmenge destillirt unter einem Druck von 15 mm zwischen 150 – 170°. Bei 180° beginnt Zersetzung einzutreten. Aus der verdünnten Natriumhydroxydlösung wurde durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern annähernd der vierte Teil des verwendeten Formylphenylessigesters wieder gewonnen. Die Umsetzung desselben durch trockenes

[1]) Ann. d. Chem. 281, 366 (1894).
Ann. d. Chem. 281, 383 (1894).

Salzsäuregas ist also keine vollständige. Aus 20 g des α-Esters wurden 12.3 g des eben beschriebenen Reaktionsproduktes, das sich aber durch fractionirte Destillation nicht reinigen lässt, erhalten.

Analyse

0.1688 g Subst. ergaben 0.4217 g CO_2 = 68.13 % C
„ „ „ „ 0.1133 „ H_2O = 7.46 % H

	Berechnet für:		Gefunden:
	$C_{15}H_{20}O_4$	$C_{13}H_{16}O_3$	
% C	68.14	70.91	68.13
% H	7.58	7.27	7.46

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das oben beschriebene Reaktionsprodukt.

Es wurde die Einwirkung des Phenylhydrazins auf zwei verschiedene Fraktionen dieses Reaktionsproduktes, nämlich auf die Fractionen von 150 bis 160° und 160—170° untersucht. Je 1 g der beiden Fractionen wurde mit je 0.50 g Phenylhydrazin im Rohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrten die Proben zu einem krystallinischen Körper, der sich in beiden Fällen als das 1,4-Diphenylpyrazolon Schmelzpunkt 196° erwies. Die Fraction von 150—160° gab ausserdem noch eine geringe Menge des Phenylessigsäurephenylhydrazids. Daraus ist zu schliessen, dass das Reaktionsprodukt des Salzsäuregases auf die alkoholische Lösung des Esters der Hauptmenge nach ein Körper von der Constitution:

$$\begin{array}{l} CHOC_2H_5 \\ \| \\ C-C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

wenn auch in sehr unreinem Zustande ist, während ein kleiner Theil des Formylphenylessigesters bei der Reaktion zu Phenylessigester aufgespalten wird.

Einwirkung von trockenem Methyl- oder Aethylalkohol auf den Formylphenylessigester.

Lässt man den Formylphenylessigester im trockenen Methyl- oder Acethylalkohol gelöst einige Tage stehen, so tritt keine nachweisbare Aetherificirung ein. Die betreffenden Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass, nachdem eine solche Lösung des Esters in dem betreffenden Alkohol 3 Tage gestanden hatte, der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt und der Rückstand in Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde nun zur Entfernung des unveränderten Esters mit 5% Natronlauge ausgeschüttelt, gewaschen, getrocknet und der Aether abdestillirt. Es verblieb kein Rückstand, sondern der Formylphenylessigester war unverändert geblieben und hatte sich in der Natronlauge gelöst.

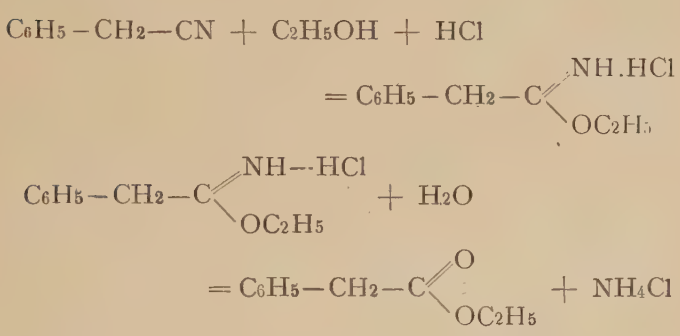
IX. Einwirkung von Natrium auf p-Nitrophenylessigester und Ameisensäureester.

1. Zur Darstellung des p-Nitrophenylessigesters.

Wie *W. Wislicenus*[1]) bei der Darstellung des Phenylessigesters gezeigt hat, lässt sich das Benzylcyanid direkt durch Einleiten von Salzsäuregas in

[1]) Ann. d. Chem. 296, 361 (1897).

die alkoholische Lösung esterificieren, wenn man 1 Molekul Wasser zusetzt. Der im Anfange der Reaktion sich bildende salzsaure Imidoäther wird durch das Wasser unter Abscheidung von Ammoniumchlorid in den Säureester umgelagert. Die so erzielte Ausbeute betrug beim Phenylessigester 80 % der Theorie. Die Umsetzung erfolgt nach folgenden Gleichungen:



Bei der zu den nachstehenden Versuchen nothwendig gewordenen Darstellung des p-Nitrophenylessigesters in grösserer Menge wurde diese Methode der direkten Esterificirung eines Cyanides mit bestem Erfolge angewandt. Das Verfahren war folgendes: 15 g (1 Molekul) p-Nitrobenzylcyanid wurden mit 75 g absolutem Alkohol überschichtet, 2.4 g (1 Mol.) Wasser zugesetzt und zuerst eine Stunde trockenes Salzsäuregas bei gewöhnlicher Temperatur, dann so lange unter Erhitzen am Rückflusskühler eingeleitet, bis die Salmiakabscheidung, die bisweilen ziemlich stürmisch eintritt, beendet ist. Man lässt nun unter fortwährendem Einleiten von Salzsäuregas erkalten, sammelt den Niederschlag, der ein Gemisch des

nitrirten Esters mit Ammoniumchlorid ist, auf einem Saugfilter und wäscht so lange mit kaltem Wasser, bis in demselben kein Salmiak und keine Salzsäure mehr nachweisbar sind. Der so erhaltene p-Nitrophenylessigester ist, wie der Schmelzpunkt zeigt, schon vollkommen rein und kann ohne Umkrystallisiren sofort weiter verarbeitet werden. In der alkoholischen Lösung ist nur eine sehr geringe Menge des Reaktionsproduktes enthalten und kann daraus durch Wasser ausgefällt werden. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

2. Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von p-Nitrophenylessigester und Ameisensäureester in ätherischer Lösung.

18.2 g (1 Molekul) p-Nitrophenylessigester wurden in der nöthigen Menge (200 g) über Natrium getrocknetem Aether gelöst, 6.44 g (1 Molekul) ameisensaures Aethyl hinzugefügt und das Gemenge über 2 g (1 Molekul) zu Draht gepressten Natrium gegossen. Im Anfange machte sich keine Reaktion bemerkbar und erst beim Erwärmen trat eine solche ein. Da sich jedoch der Natriumdraht mit einer dünnen Schichte eines schwarzbraunen Reaktionsproduktes überzog, hörte die Reaktion wieder auf. Dieselbe wurde erst wieder nach Zusatz von 4 g (1 Molekul) absoluten Alkohols eingeleitet und verlief dann von selbst weiter. Nach 3tägigem Einwirken war der Natriumdraht verbraucht und es hatten sich 8.4 g eines grobkörnigen, dunkelbraunen Pulvers abgeschieden, das sich an der Luft nach

wenigen Sekunden zersetzte und dabei eine hellgrüne Farbe annahm. Beim Lösen im Wasser zersetzte es sich fast vollständig unter Bildung einer dicken gelbbraunen Lösung, und nur ein geringer Theil (2.1 g) blieb ungelöst zurück. Dieser Körper wird unten näher beschrieben. Die wässerige Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Schichte mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, getrocknet und der Aether abdestillirt. Es verblieben 0.80 g eines harzigen Rückstandes, der in heissem Petroläther unlöslich, in Benzol, Alkohol und Aether löslich ist. Die alkoholische Lösung zeigt eine schwache Eisenchloridreaktion. Beim Abdampfen der ursprünglichen ätherischen Lösung verblieben 8.0 g eines dicken gelben Oeles, das beim Erkalten nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol als unveränderter p-Nitrophenylessigester Schmelzpunkt 66° erkannt wurde.

Der oben erwähnte in Wasser unlösliche Theil des festen leicht zersetzlichen Reaktionsproduktes löst sich in Aether, heissem Petroläther und heissem Alkohol. Aus letzterem krystallisirt er beim Erkalten in mikroskopisch kleinen zu sternförmigen Bündelchen vereinigten, wohlausgebildeten prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 174—175°.

Analysen.

I. 0.1459 g Subst. ergaben 0.3074 g CO_2 = 57.39 % C
„ „ „ „ 0.0646 „ H_2O = 4.92 % H

0.1185 g Substanz ergaben 6.90 ccm N, t = 19°, b = 739 mm = 6.51 % N

II. 0.1131 g Subst. ergaben 0.2387 g CO_2 = 57.56 % C
„ „ „ „ 0.0506 „ H_2O = 4.97 % H
0.1147 g Substanz ergaben 6.60 ccm N, t = 22.5°,
b = 749.0 mm = 6.52 % N.

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_{20}H_{22}O_8N_2$	$C_{20}H_{20}O_8N_2$	I.	II.
% C	57.41	57.69	57.39	57.56
% H	5.26	4.80	4.92	4.97
% N	6.70	6.73	6.51	6.52

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in benzolischer Lösung.

0.1146 g Substanz in 19.46 g Benzol $\Delta = 0.07^0$ $\mu = 429$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{20}O_8N_2$	
416	429

Dieser Körper erweist sich nach den vorstehenden Ergebnissen der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, wie nach dem im Nachfolgenden beschriebenen Verhalten bei der Verseifung als ein Condensationsprodukt des p-Nitrophenylessigesters. Die Verseifung gelang nur beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf mindestens 140° durch mehrere Stunden. Es wurde ein Körper vom Schmelzpunkt 245—250° erhalten. Derselbe ist amorph und in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich, löslich dagegen in Natriumcarbonatlösung. Wegen seiner vollkommenen Unlöslichkeit wurde derselbe zur Reinigung durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung in das Natriumsalz übergeführt und aus der Lösung desselben nach dem Kochen mit

Thierkohle und Filtriren durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Der so erhaltene gelblich-weisse amorphe Körper schmilzt bei 260—261° unter Zersetzung. Mit demselben wurde eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung vorgenommen. Für eine Stickstoffbestimmung reichte das vorhandene Material nicht aus. Jedoch kann trotzdem, wenn man die Entstehungsweise dieses Körpers mit der gut stimmenden Verbrennung zugleich in Betracht zieht, kein Zweifel darüber bestehen, dass derselbe die zu dem condensirten Ester gehörige freie Säure ist.

Analyse

0.1809 g Subst. ergaben 0.3535 g CO_2 = 53.29 % C
„ „ „ „ 0.0567 „ H_2O = 3.48 % H

	Berechnet für:		Gefunden:
	$C_{16}H_{14}O_8N_2$	$C_{16}H_{12}O_8N_2$	
% C	53.04	53.33	53.29
% H	3.87	3.33	3.48
% N	7.73	7.77	—

Es bleibt also bei der Einwirkung von Natrium auf das Gemisch des p-Nitrophenylessigesters mit Ameisensäureester fast die Hälfte des p-Nitrophenylessigesters unverändert, während ein gleich grosser Theil zu einer leicht zersetzlichen Natriumverbindung umgewandelt wird. Eine sehr geringe Menge derselben wird wahrscheinlich, wie die schwache Eisenchloridreaktion des oben erwähnten harzigen Rückstandes zeigt, der Condensation von Ameisensäurester mit p-Nitrophenylessigester zu nitrirtem Formylphenylessigester seine Entstehung verdanken. Der Haupttheil der Natriumverbindung wird durch Wasser

zu dem beschriebenen Condensationsprodukt des p-Nitrophenylessigesters (Bis-p-Nitrophenylessigester) umgewandelt.

Bei der Einwirkung von molekularen Mengen Natriumäthylat auf eine alkoholische Lösung des p-Nitrophenylessigesters ohne Ameisensäureester wurde dieses Condensationsprodukt nicht gebildet. Hiebei entstand lediglich eine kleine Menge p-Nitrophenylessigsaures Natrium, während der grössere Theil des Esters unverändert blieb.

Lebenslauf.

Ich, Friedrich Franz X. Koltscharsch, Sohn des verstorbenen Apothekers Friedrich Koltscharsch und der Barbara Koltscharsch geb. Schmitt, bin am 24. Februar 1869 in Wiener Neustadt in Nieder-Oesterreich geboren. Meine Confession ist die katholische. Nachdem ich die vierte Klasse des K. K. Staatsgymnasium in Marburg a/D. im Jahre 1884 absolviert hatte, wendete ich mich dem pharmaceutischen Berufe zu. Nach der vorgeschriebenen dreijährigen Lehrzeit machte ich im Jahre 1887 mein Gehilfenexamen und inscribirte im Wintersemester 1888 bis 1889 an der Universität Wien. Daselbst besuchte ich während 6 Semestern die Vorlesungen bezw. Practika der Herren Professoren Dr. *Claus,* Dr. *Lieben,* Dr. *Lohschmied,* Dr. *Schrauf,* Dr. *Vogl,* Dr. *Wiesner.* Nach Ablegung der dritten strengen pharmaceutischen Prüfung mit der Note „Befähigt mit Auszeichnung" wurde ich daselbst am 25. Juli 1891 zum Magister pharmaciae approbirt. Vom Oktober 1891 bis Oktober 1892 genügte ich meiner militärischen Dienstpflicht als Einj.-Freiwilliger Apotheker im Garnisons-Spital Nr. II in Wien. Hierauf übte ich durch 4 1/2 Jahre den pharmaceutischen Beruf aus und inscribirte im Sommer-Semester 1897 abermals an der Universität Wien, wo ich während zwei Semestern die Vorlesungen

bezw. Practika der Herren Professoren Dr. *Lieben*, Dr. *Weidel* und des Herrn Privatdozenten Dr. *Wegscheider* besuchte. Im Sommer-Semester 1898 inscribirte ich an der Universität Würzburg. Vom Sommer-Semester 1899 an bis zum März 1901 arbeitete ich unter der Leitung des Herrn Professor Dr. *W. Wislicenus*. In Würzburg besuchte ich die Vorleseungen, bezw. Practika der Herren Professoren Dr. *Hantzsch*, Dr. *Kraus*, Dr. *Lehmann*, Dr. *Medicus* Dr. *Röntgen*, Dr. *Tafel*, Dr. *Wien*, Dr. *Wislicenus* und der Herren Privatdozenten Dr. *Ley*, Dr. *Reitzenstein*.

Allen meinen verehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank. Der mündlichen Doktorprüfung unterzog ich mich am 24. April 1901.